

**ION LIQUIDS DERIVED FROM LEWIS ACID BASED ON TITANIUM, NIOBIUM, TANTALUM, TIN OR ANTIMONY, AND USES THEREOF****Publication number:** WO0181353**Publication date:** 2001-11-01**Inventor:** BONNET PHILIPPE (FR); LACROIX ERIC (FR); SCHIRMANN JEAN-PIERRE (FR)**Applicant:** ATOFINA (FR); BONNET PHILIPPE (FR); LACROIX ERIC (FR); SCHIRMANN JEAN PIERRE (FR)**Classification:**

**- International:** C07D233/02; B01J31/26; B01J31/38; C07B39/00; C07B61/00; C07C17/10; C07C17/20; C07C17/21; C07C19/08; C07C19/10; C07C211/63; C07C381/12; C07D213/20; C07D233/54; C07D521/00; C07F7/00; C07F9/00; C07F9/54; C07F9/6568; C07F9/90; B01J31/26; C07B39/00; C07B61/00; C07C17/00; C07C19/00; C07C211/00; C07C381/00; C07D213/00; C07D233/00; C07D521/00; C07F7/00; C07F9/00; (IPC1-7): C07F7/00; C07F7/22; C07F9/00; C07F9/6568; C07F9/90

**- european:** C07B39/00; C07C17/20D4; C07C17/21; C07C381/12; C07D213/20B1; C07D233/54C2B; C07D521/00B1; C07F7/00B2; C07F9/00B; C07F9/54; C07F9/6568F; C07F9/90B

**Application number:** WO2001FR01245 20010424**Priority number(s):** FR20000005275 20000426**Also published as:**

US6881698 (B2)  
US2004033892 (A1)  
FR2808268 (A1)  
EP1276743 (A0)  
EP1276743 (B1)

**Cited documents:**

WO0056700  
WO0020115  
FR2611700  
WO9940025

**Report a data error here****Abstract of WO0181353**

The invention concerns ion liquids derived from the reaction of at least a halogenated or oxyhalogenated Lewis acid based on titanium, niobium, tantalum, tin or antimony with an organic salt of formula  $X^{<+>A^{<->}}$  wherein  $A^{<->}$  is a halide or hexafluoroantimoniate anion and  $X^{<+>}$  a quaternary ammonium, quaternary phosphonium or ternary sulphonium cation. Said liquids are in particular useful for liquid phase HF fluorination of saturated or unsaturated compounds with C-Cl bonds.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/81353 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C07F 7/00,  
9/00, 7/22, 9/90, 9/6568

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/01245

(22) Date de dépôt international : 24 avril 2001 (24.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/05275 26 avril 2000 (26.04.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNET,  
Philippe [FR/FR]; 12, rue Capitaine Robert Cluzan,

F-69007 Lyon (FR). LACROIX, Eric [FR/FR]; Le Bourg,  
F-69480 Ambérieux d'Azergues (FR). SCHIRMANN,  
Jean-Pierre [FR/FR]; 6, rue de la Main d'Or, F-75011  
Paris (FR).

(74) Mandataire : LEBOULENGER, Jean; Atofina, Départe-  
ment Propriété Industrielle, 4/8, Cours Michelet, F-92091  
Paris La Defense (FR).

(81) États désignés (national) : CN, JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: ION LIQUIDS DERIVED FROM LEWIS ACID BASED ON TITANIUM, NIOBIUM, TANTALUM, TIN OR ANTI-  
MONY, AND USES THEREOF

(54) Titre : LIQUIDES IONIQUES DERIVES D'ACIDES DE LEWIS A BASE DE TITANE, NIOBIUM, TANTALE, ETAIN OU  
ANTIMOINE, ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention concerns ion liquids derived from the reaction of at least a halogenated or oxyhalogenated Lewis acid  
based on titanium, niobium, tantalum, tin or antimony with an organic salt of formula  $X^+A^-$  wherein  $A^-$  is a halide or hexafluoroanti-  
moniate anion and  $X^+$  a quaternary ammonium, quaternary phosphonium or ternary sulphonium cation. Said liquids are in particular  
useful for liquid phase HF fluorination of saturated or unsaturated compounds with C-Cl bonds.

(57) Abrégé : Les liquides ioniques selon l'invention résultent de la réaction d'au moins un acide de Lewis halogéné ou oxyhalogéné  
à base de titane, de niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine avec un sel organique de formule  $X^+A^-$  dans laquelle  $A^-$  est un anion  
halogénure ou hexafluoroantimoniate et  $X^+$  un cation ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium ternaire. Ces  
liquides sont notamment utilisables pour la fluoration par HF, en phase liquide, de composés saturés ou insaturés présentant des  
liaisons C-Cl.

WO 01/81353 A1

## LIQUIDES IONIQUES DERIVES D'ACIDES DE LEWIS A BASE DE TITANE, NIOBIUM, TANTALE, ETAIN OU ANTIMOINE, ET LEURS APPLICATIONS

La présente invention concerne le domaine des liquides ioniques et a plus  
5 particulièrement pour objet des liquides ioniques à base de titane, de niobium, de  
tantale, d'étain ou d'antimoine.

Les liquides ioniques tels que considérés dans la présente demande de  
brevet sont des sels non aqueux à caractère ionique qui sont liquides à des tempé-  
ratures modérées et résultent de la réaction entre un sel organique et un composé  
10 inorganique.

On connaît déjà un certain nombre de liquides ioniques. Ainsi, dans J.Am.  
Chem. Soc. 101:2, 323-327 (1979), Osteryoung et al. ont mis en évidence que le  
mélange de chlorure de butylpyridinium (A) et de chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  (B) est  
liquide à 40°C sur une large plage de compositions (rapport molaire A/B allant de  
15 1:0,75 à 1:2. Dans Inorg. Chem. 21, 1263-1264, Wilkes et al. ont montré que les  
composés issus de la réaction entre  $AlCl_3$  et un chlorure de dialkylimidazolium tel  
que le chlorure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium sont liquides à température  
ambiante également pour la même plage de compositions décrite précédemment.  
Dans cet exemple de liquide ionique, le dialkyl-imidazolium constitue le cation et  
20  $AlCl_4$  l'anion. D'autres anions tels que les anions nitrate, acétate ou tétrafluoroborate  
peuvent être utilisés (voir la publication WO 9618459).

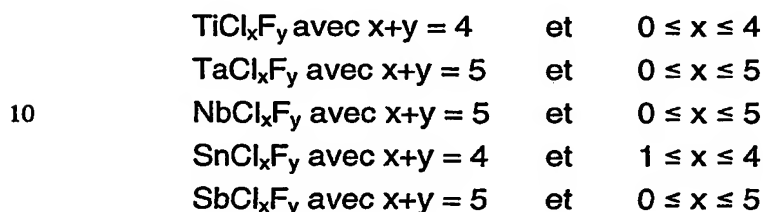
En raison de leur fenêtre électrochimique étendue, les liquides ioniques  
peuvent être utilisés comme électrolytes de batterie. Ils sont également particulière-  
ment utiles pour la catalyse car ce sont d'excellents solvants de composés organo-  
métalliques. Ainsi, par exemple, les demandes de brevet FR 2 626 572 et  
25 WO 9521806 décrivent l'emploi des composés cités précédemment à base de  
chloroaluminate pour l'alkylation en catalyse biphasique de composés aromatiques  
ou d'isoparaffines.

L'invention a maintenant pour objet des liquides ioniques dérivés d'acides de  
30 Lewis à base de titane, de niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine. Ces liquides  
ioniques trouvent des applications en catalyse et peuvent également avoir des  
propriétés solvantes de composés organométalliques susceptibles d'être utilisés en  
catalyse biphasique.

Les liquides ioniques selon l'invention qui sont des composés ioniques non  
35 aqueux, aprotiques et liquides dans une gamme de températures modérées (de  
préférence en-dessous de 120°C) à pression atmosphérique, sont obtenus par  
réaction d'au moins un acide de Lewis halogéné ou oxyhalogéné à base de titane, de  
niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine avec un sel de formule générale  $X^+A^-$ ,  
dans laquelle  $A^-$  désigne un anion halogénure (bromure, iodure et, de préférence

chlorure ou fluorure) ou hexafluoroantimonié (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et X<sup>+</sup> un cation ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium ternaire.

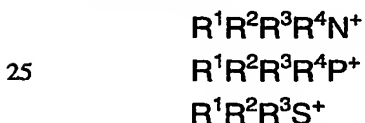
L'acide de Lewis halogéné à base de titane, de niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine peut être un dérivé chloré, bromé, fluoré ou mixte, par exemple un  
 5 acide chlorofluoré. Peuvent être mentionnés plus particulièrement les chlorures, fluorures ou chlorofluorures des formules suivantes :



Comme exemples de tels composés, on peut mentionner les composés  
 15 suivants : TiCl<sub>4</sub>, TiF<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, NbF<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnF<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>4</sub>F, SbCl<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, SbCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, SbClF<sub>4</sub>, SbF<sub>5</sub> et leurs mélanges. Sont préférentiellement utilisés les composés suivants : TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>+TaF<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>+NbF<sub>5</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SbFCl<sub>4</sub>, SbF<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, SbF<sub>4</sub>Cl, SbF<sub>5</sub> et SbCl<sub>5</sub>+SbF<sub>5</sub>. Sont plus particulièrement préférés les composés antimoniés.

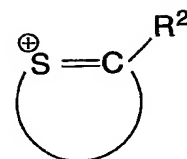
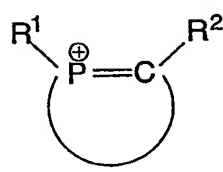
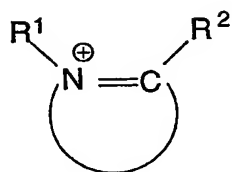
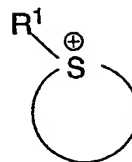
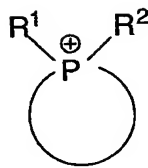
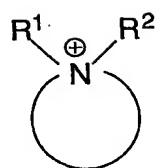
Comme exemples d'acides de Lewis oxyhalogénés, utilisables selon l'inven-  
 20 tion, on peut mentionner TiOCl<sub>2</sub>, TiOF<sub>2</sub>, SnOCl<sub>2</sub>, SnOF<sub>2</sub> et SbOCl<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (x+y=3).

Dans le sel X<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, le cation X<sup>+</sup> peut répondre à l'une des formules générales suivantes :



dans lesquelles les symboles R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup>, identiques ou différents, désignent chacun un groupement hydrocarbyle, chlorohydrocarbyle, fluorohydrocarbyle, chlorofluorohydrocarbyle ou fluorocarbyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, saturé ou non,  
 30 cyclique ou non, ou aromatique, l'un ou plusieurs de ces groupements pouvant également contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, P, S ou O.

Le cation ammonium, phosphonium ou sulfonium X<sup>+</sup> peut également faire partie d'un hétérocycle saturé ou non, ou aromatique ayant de 1 à 3 atomes d'azote, de phosphore ou de soufre, et répondre à l'une ou l'autre des formules générales  
 35 suivantes :



dans lesquelles  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis précédemment.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un sel contenant 2 ou 3 sites ammonium, phosphonium ou sulfonium dans leur formule.

5 Comme exemples de sels  $X^+A^-$  on peut mentionner les chlorures et fluorures de tétraalkyl ammonium, les chlorures et fluorures de tétraalkyl phosphonium, et chlorures et fluorures de trialkyl sulfonium, les chlorures et fluorures d'alkyl pyridinium, les chlorures, fluorures et bromures de dialkyl imidazolium, et les chlorures et fluorures de trialkyl imidazolium. Sont plus particulièrement appréciés le fluorure ou  
10 le chlorure de triméthyl sulfonium, le chlorure ou le fluorure de N-éthyl-pyridinium, le chlorure ou le fluorure de N-butyl-pyridinium, le chlorure ou le fluorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium, et le chlorure ou fluorure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium.

Les liquides ioniques selon l'invention peuvent être préparés de façon connue en soi en mélangeant de manière appropriée l'acide de Lewis halogéné ou  
15 oxyhalogéné et le sel organique  $X^+A^-$  dans un rapport molaire qui peut aller de 0,5:1 à 3,5:1, de préférence de 1:1 à 2,5:1 et plus préférentiellement 1:1 à 2:1. Un rapport molaire strictement supérieur à 1:1 est particulièrement recommandé si l'on désire obtenir un liquide ionique acide.

Le mélange peut être réalisé dans un réacteur de type autoclave, éventuel-  
20 lement refroidi pour limiter l'exothermie de la réaction. On peut également contrôler cette exothermie en ajoutant progressivement l'un des réactifs à l'autre.

Lorsque le rapport molaire acide de Lewis/sel organique est supérieur à 1:1, il peut s'avérer utile de chauffer le mélange réactionnel jusqu'à dissolution complète du solide.

25 Les réactifs et le liquide ionique obtenu étant généralement hygroscopiques, il est recommandé de réaliser la synthèse à l'abri de l'air et de l'eau, en utilisant à cet effet les moyens connus de l'homme de l'art.

Les liquides ioniques selon l'invention peuvent être utilisés dans toutes les applications connues pour ce type de composés. Quand le rapport molaire acide de Lewis/sel organique est inférieur ou égal à 1:1, ces liquides pourront être utilisés pour leurs propriétés solvantes (synthèse organique, solvants pour complexes organométalliques).

Quand le rapport molaire acide de Lewis/sel organique est strictement supérieur à 1:1, les liquides ioniques selon l'invention ont des propriétés acides intéressantes pour toute catalyse requérant l'emploi d'un catalyseur acide, par exemple la catalyse de Friedel et Crafts et la catalyse de fluoration.

Les liquides ioniques selon l'invention trouvent une utilisation particulièrement intéressante pour la fluoration par HF en phase liquide de composés saturés ou insaturés présentant des liaisons C-Cl, tels que par exemple  $\text{CHCl}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CClH}=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClF}$ ,  $\text{CCl}_3-\text{CH}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CCl}_2\text{H}$ ,  $\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$ .

Un procédé de fluoration en phase liquide utilisant comme catalyseur un liquide ionique selon l'invention peut être mis en œuvre en discontinu. L'appareillage utilisé est alors un autoclave dans lequel les réactifs et le catalyseur sont introduits avant le début de la réaction, la pression dans l'autoclave variant avec l'avancement de la réaction. La quantité molaire d'HF sur la quantité molaire de produit de départ est comprise entre 2 et 50 et préférentiellement entre 10 et 30. La durée de la réaction nécessaire qui dépend de la quantité des réactifs mise en jeu au départ et des différents paramètres opératoires, peut être facilement connue expérimentalement.

La fluoration peut également être mise en œuvre selon un mode semi-continu dans un appareillage constitué d'un autoclave surmonté d'un condenseur simple, ou d'une colonne de rétrogradation avec un condenseur de reflux, et d'une vanne de régulation de pression, la pression étant choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel à l'état liquide. Comme précédemment, les réactifs et le catalyseur sont préalablement introduits dans le réacteur, mais les produits de la réaction à bas point d'ébullition (produits fluorés) et le chlorure d'hydrogène (HCl) co-produit sont extraits en continu durant la réaction, tandis que les composés à plus haut point d'ébullition tels que les produits de départ, les produits intermédiaires et l'HF sont reflués en majeure partie sous forme liquide dans le milieu réactionnel grâce au condenseur (ou colonne de rétrogradation) placé au-dessus du réacteur.

Conformément à un troisième mode de réalisation, la fluoration peut être conduite en continu dans le même appareillage qu'en semi-continu, mais l'un au moins des réactifs (HF ou le produit de départ) est introduit en continu. Dans le cadre d'un procédé industriel, on préfère l'alimentation conjointe des deux réactifs. Les

produits de la réaction sont extraits en continu pendant la réaction, les réactifs non transformés étant reflués au réacteur. La quantité molaire d'HF alimenté sur la quantité molaire de produit de départ alimenté est au moins égale à 2.

La quantité de catalyseur dépend des conditions opératoires, du milieu réactionnel (dans le cas d'un procédé en continu) mais également de l'activité intrinsèque du catalyseur. Cette quantité est comprise entre 0.5 et 90% (molaire) du milieu réactionnel.

Lorsque le catalyseur utilisé est à base d'antimoine, il peut parfois être avantageux d'introduire du chlore pour maintenir l'antimoine au degré d'oxydation 5.

La température à laquelle est réalisée la réaction de fluoration (en conditions discontinues et continues) est généralement comprise entre 30 et 180°C, de préférence entre 80 et 130°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée en modes semi-continu ou continu est choisie de manière à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide. Elle se situe généralement entre 5 et 50 bars et préférentiellement entre 10 et 40 bars; en conditions continues, si HF constitue le milieu réactionnel, la pression de fonctionnement choisie est en général la pression de vapeur saturante de l'HF à la température de réaction désirée. La température du condenseur est fixée en fonction de la quantité et de la nature des produits susceptibles d'être évacués durant la réaction. Elle est généralement comprise entre -50 et 150°C et préférentiellement entre 0 et 100°C.

Le matériau du réacteur de fluoration doit permettre de travailler dans les conditions de pression et de température définies précédemment. Il doit également résister à la corrosion qu'engendre le fluorure d'hydrogène. Ainsi, l'acier inoxydable ou des alliages type MONEL, INCONEL ou HASTELLOY sont particulièrement indiqués.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

### **EXEMPLE 1**

Dans un tube de Schlenk on a introduit sous balayage d'argon, 7,3 g de chlorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (emim-Cl), puis le tube a été plongé dans de la glace. On a alors introduit progressivement, sous agitation, du chlorofluorure d'antimoine  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ . La réaction est exothermique mais la glace a permis de maintenir la température du tube vers 10°C. Après avoir introduit 12,6 g de  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  correspondant à un ratio molaire  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2/\text{emim-Cl}$  de 1:1, le tube de Schlenk a été chauffé vers 40°C afin de parfaitement liquéfier le liquide ionique formé. On a ensuite continué d'ajouter du  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  à température ambiante jusqu'à une masse totale introduite de 25,3 g correspondant à un ratio molaire  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2/\text{emim-Cl}$  de 2:1.



Après 18 heures d'agitation à température ambiante, on a obtenu 32,6 g d'un liquide ionique. Ce composé a été analysé par spectroscopie Infra Rouge et Raman et présente les caractéristiques principales suivantes :

**IR**

- bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (attribuable à la liaison C=N)
- bande entre  $550$  et  $600\text{ cm}^{-1}$

**Raman**

- bande à  $370\text{ cm}^{-1}$
- bande à  $174\text{ cm}^{-1}$

**EXEMPLE 2**

On a répété l'exemple 1, mais en remplaçant, d'une part, le chlorofluorure d'antimoine par 31,7 g d'un mélange équimolaire de pentachlorure de tantale et de pentafluorure de tantale et, d'autre part, l'emim-Cl par 8,7 g de chlorure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (bmim-Cl).

**EXEMPLES 3 A 14**

Le tableau suivant résume d'autres exemples de liquides ioniques selon l'invention obtenus de la même façon qu'aux exemples 1 et 2. Lorsqu'un liquide n'est pas rapidement obtenu, le mélange d'acide de Lewis et d'emim-Cl est chauffé à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures en plongeant le tube de Schlenk dans un bain d'huile à  $120^{\circ}\text{C}$ . Tous les produits obtenus sont liquides en dessous de  $120^{\circ}\text{C}$ .

Exemple	Acide de Lewis	Rapport molaire Acide de Lewis/emim-Cl	Caractéristique (% massique de métal analysé)
3	$\text{TiCl}_4$	1:1	14
4	$\text{TiCl}_4$	2:1	18
5	$\text{SnCl}_4$	1:1	29
6	$\text{SbF}_4\text{Cl}$	1:1	31
7	$\text{SbF}_4\text{Cl}$	2:1	39
8	$\text{NbCl}_5$	1:1	22
9	$\text{NbF}_5$	1:1	29
10	$\text{NbCl}_5 + \text{NbF}_5$ *	2:1	31
11	$\text{SbF}_5$	1:1	33
12	$\text{SbF}_5$	2:1	43
13	$\text{SbCl}_5$	1:1	27
14	$\text{SbCl}_5$	2:1	33

\* mélange équimolaire de  $\text{NbCl}_5$  et  $\text{NbF}_5$

**EXEMPLES 15 A 24**

Le tableau suivant résume d'autres exemples de liquides ioniques selon l'invention obtenus de la même façon qu'aux exemples 1 et 2, mais en utilisant le chlorure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (bmim-Cl) comme sel d'ammonium quaternaire. Lorsqu'un liquide n'est pas rapidement obtenu, le mélange d'acide de Lewis et de bmim-Cl est chauffé à 120°C pendant 12 heures en plongeant le tube de Schlenk dans un bain d'huile à 120°C. Les produits obtenus sont tous liquides en dessous de 120°C.

Exemple	Acide de Lewis	Rapport molaire acide de Lewis/bmim-Cl	Caractéristique (% massique de métal analysé)
15	TiCl <sub>4</sub>	1:1	13
16	TiCl <sub>4</sub>	2:1	17
17	TiF <sub>4</sub>	1:1	16
18	SnCl <sub>4</sub>	1:1	27
19	NbCl <sub>5</sub>	1:1	21
20	TaCl <sub>5</sub>	1:1	34
21	SbCl <sub>5</sub>	1:1	26
22	SbCl <sub>5</sub>	2:1	31
23	SbF <sub>5</sub>	1:1	31
24	SbF <sub>5</sub>	2:1	40

**EXEMPLE 25**

Dans un tube de Schlenk contenant 7,3 g d'emim-Cl maintenu en suspension dans 30 ml d'acétone sous forte agitation, on a ajouté 12,9 g d'hexafluoroantimoniate de sodium. Il s'est formé instantanément un précipité laiteux qui, après 18 heures d'agitation, a été filtré sur Celite®. Après avoir évaporé l'acétone sous vide, on a obtenu un liquide translucide auquel, le tube de Schlenk ayant été plongé dans de la glace pour le refroidir, on a ajouté 10,8 g de pentafluorure d'antimoine, puis laissé revenir le mélange à la température ambiante.

**EXEMPLE 26**

Dans un autoclave en inox 316L de 0,150 litre ont été successivement chargés 30,6 g du liquide ionique de l'exemple 7, 21,5 g de chlorure de méthylène (F30) et 20,8 g d'HF. L'autoclave a alors été plongé dans un bain d'huile à 130°C, la température du condenseur étant maintenue à 15-20°C et la pression de régulation

fixée à 10 bars absolus. A cette pression, la température du milieu réactionnel était d'environ 100°C.

Durant la réaction, les produits de la réaction volatils étaient évacués en continu et passaient dans un barboteur à eau, puis dans un sécheur avant d'être  
5 recueillis dans un piège en inox refroidi à l'azote liquide. Après 290 minutes de réaction, l'autoclave a été mis en refroidissement par circulation d'eau. Après retour à température ambiante, l'autoclave a été dégazé et les produits de la réaction ont été lavés, séchés et piégés comme précédemment.

L'analyse de la phase gaz et de la phase liquide des différents pièges a  
10 montré que 84 % du F30 initial a été converti, dont 69 % en difluorométhane et 31 % en chlorofluorométhane (% molaires).

### EXEMPLE 27

Dans un autoclave en inox 316L de 1 litre, équipé d'un agitateur magnétique,  
15 surmonté d'un condenseur simple et asservi à une vanne de régulation de pression placée en tête du condenseur et par laquelle s'évacuent les produits de la réaction, on a chargé successivement 740 g de trichloréthylène et 102 g du liquide ionique de l'exemple 12. Par l'intermédiaire d'un bain d'huile, on a alimenté la double paroi de  
20 l'autoclave pour obtenir une température de 125°C dans l'autoclave et on a maintenu la température du condenseur à 55°C par alimentation d'eau. Lorsque la température désirée a été atteinte, on a alimenté en continu 42 g/h de trichloréthylène, 27 g/h d'HF et 3 g/h de chlore. Pendant ce essai, un suivi permanent de l'ouverture de la vanne de régulation de pression, représentatif du débit de gaz en sortie du réacteur, a été réalisé.

25 Après une période de stabilisation de 14 heures correspondant à l'obtention d'une composition d'équilibre du milieu réactionnel dans l'autoclave, l'ouverture de la vanne de régulation est devenue stable. La composition des gaz en sortie de réacteur s'est alors établie à 95 % de F133a ( $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ ) et 5 % de F132b ( $\text{CF}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ ).

30 Après 25 heures de marche stable, l'alimentation en  $\text{Cl}_2$  a été coupée. Le tableau suivant indique les valeurs de l'ouverture de la vanne à partir de la coupure d'alimentation en  $\text{Cl}_2$ . Il apparaît clairement qu'au bout de 20 heures, l'ouverture de la vanne de régulation n'a pas varié ce qui correspond à une marche parfaitement stable.

**EXEMPLE 28 comparatif**

On reproduit l'exemple précédent en chargeant 749 g de trichloréthylène et 53,2 g de  $\text{SbCl}_5$  à la place du liquide ionique utilisé précédemment. Après obtention d'une marche stable, la température dans l'autoclave s'est établie à 125 °C.

Après 25 heures de marche stable, l'alimentation en chlore a été coupée. Les valeurs d'ouverture de la vanne de régulation de pression à partir de la coupure d'alimentation en  $\text{Cl}_2$  sont indiquées dans le tableau suivant. On voit qu'après environ 4 heures de réaction, la vanne s'est fermée ce qui correspond à un arrêt de la réaction.

Temps (heures)	Valeurs d'ouverture en % de la vanne de régulation de pression après l'arrêt de l'alimentation en $\text{Cl}_2$	
	Exemple 27	Exemple 28 comparatif
1	10	13
2	11	13
3	10	11
4	10	3
5	10	0
7	10	0
10	12	0
15	12	0
20	10	0

**REVENDEICATIONS**

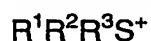
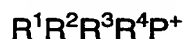
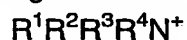
1. Liquide ionique constitué par le produit de la réaction d'au moins un acide de Lewis halogéné ou oxyhalogéné à base de titane, de niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine avec un sel organique de formule générale  $X^+A^-$  dans laquelle  $A^-$  est un anion halogénure ou hexafluoroantimoniate et  $X^+$  un cation ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium ternaire.

2. Liquide ionique selon la revendication 1 dans lequel le rapport molaire acide de Lewis/sel organique est compris entre 0,5:1 et 3,5:1, de préférence entre 1:1 et 2,5:1 et plus particulièrement entre 1:1 et 2:1.

3. Liquide ionique selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'acide de Lewis est un chlorure, un fluorure ou un chlorofluorure de titane, de niobium, de tantale, d'étain ou d'antimoine.

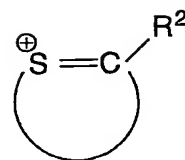
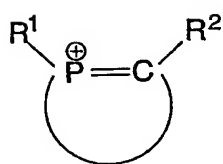
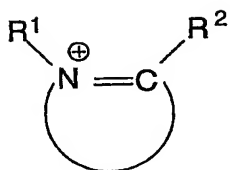
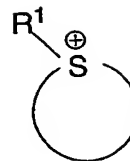
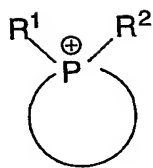
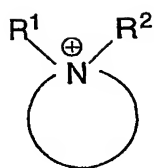
4. Liquide ionique selon la revendication 3 dans lequel l'acide de Lewis est un composé antimonié.

5. Liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le sel organique  $X^+A^-$  est un chlorure ou un fluorure, le cation  $X^+$  répondant à l'une des formules générales suivantes :



dans lesquelles les symboles  $R^1$  à  $R^4$ , identiques ou différents, désignent chacun un groupement hydrocarbyle, chlorohydrocarbyle, fluorohydrocarbyle, chlorofluorohydrocarbyle ou fluorocarbyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, saturé ou non, cyclique ou non, ou aromatique, l'un ou plusieurs de ces groupements pouvant également contenir un ou plusieurs hétéroatomes.

6. Liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le sel organique  $X^+A^-$  est un chlorure ou un fluorure, le cation  $X^+$  faisant partie d'un hétérocycle saturé ou non, ou aromatique ayant de 1 à 3 atomes d'azote, de phosphore ou de soufre, et répondant à l'une ou l'autre des formules générales suivantes :



dans lesquelles  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  sont tels que définis dans la revendication 5.

5 **7.** Liquide ionique selon la revendication 5 ou 6 dans lequel le cation  $\text{X}^+$  est un cation tétraalkylammonium, tétraalkylphosphonium, trialkylsulfonium, alkylpyridinium, dialkylimidazolium ou trialkylimidazolium, de préférence un cation triméthylsulfonium, N-éthyl-pyridinium, N-butyl-pyridinium, 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium ou 1-butyl-3-méthylimidazolium.

10 **8.** Procédé de fluoration par HF en phase liquide d'un composé saturé ou insaturé présentant des liaisons C-Cl, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 7.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01245

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/00 C07F9/00 C07F7/22 C07F9/90 C07F9/6568

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 56700 A (ABBOTT ANDREW PETER ;UNIV LEICESTER (GB); DAVIES DAVID LLOYD (GB)) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document	1
A	WO 00 20115 A (KEIM WILLI ;ZIEGERT SUSANNE (DE); WASSERSCHIED PETER (DE); BP CHEM) 13 April 2000 (2000-04-13) page 5; claims 1-11	1,8
A	FR 2 611 700 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 9 September 1988 (1988-09-09) the whole document	1
A	WO 99 40025 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); GAUTHIER MICHEL) 12 August 1999 (1999-08-12) claims 1-28	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2001

Date of mailing of the international search report

16/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01245

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0056700	A	28-09-2000	AU 3312700 A	09-10-2000
WO 0020115	A	13-04-2000	AU 6111599 A	26-04-2000
FR 2611700	A	09-09-1988	NONE	
WO 9940025	A	12-08-1999	EP 0968181 A	05-01-2000
			EP 0971854 A	19-01-2000
			WO 9928292 A	10-06-1999



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01245

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 C07F7/00 C07F9/00 C07F7/22 C07F9/90 C07F9/6568

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 00 56700 A (ABBOTT ANDREW PETER ; UNIV LEICESTER (GB); DAVIES DAVID LLOYD (GB)) 28 septembre 2000 (2000-09-28) le document en entier	1
A	WO 00 20115 A (KEIM WILLI ; ZIEGERT SUSANNE (DE); WASSERSCHIED PETER (DE); BP CHEM) 13 avril 2000 (2000-04-13) page 5; revendications 1-11	1, 8
A	FR 2 611 700 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 9 septembre 1988 (1988-09-09) le document en entier	1
A	WO 99 40025 A (ARMAND MICHEL ; UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); GAUTHIER MICHEL) 12 août 1999 (1999-08-12) revendications 1-28	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01245

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0056700 A	28-09-2000	AU 3312700 A	09-10-2000
WO 0020115 A	13-04-2000	AU 6111599 A	26-04-2000
FR 2611700 A	09-09-1988	AUCUN	
WO 9940025 A	12-08-1999	EP 0968181 A	05-01-2000
		EP 0971854 A	19-01-2000
		WO 9928292 A	10-06-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

